



# METHOD FOR FORMING SINGLE CRYSTAL DIAMOND LAYER

**Patent number:** JP2233591  
**Publication date:** 1990-09-17  
**Inventor:** SHIOMI HIROSHI; FUJIMORI NAOHARU  
**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES  
**Classification:**  
**- international:** C30B25/02; C30B25/02; (IPC1-7): C30B29/04  
**- european:** C30B25/02  
**Application number:** JP19890054477 19890307  
**Priority number(s):** JP19890054477 19890307

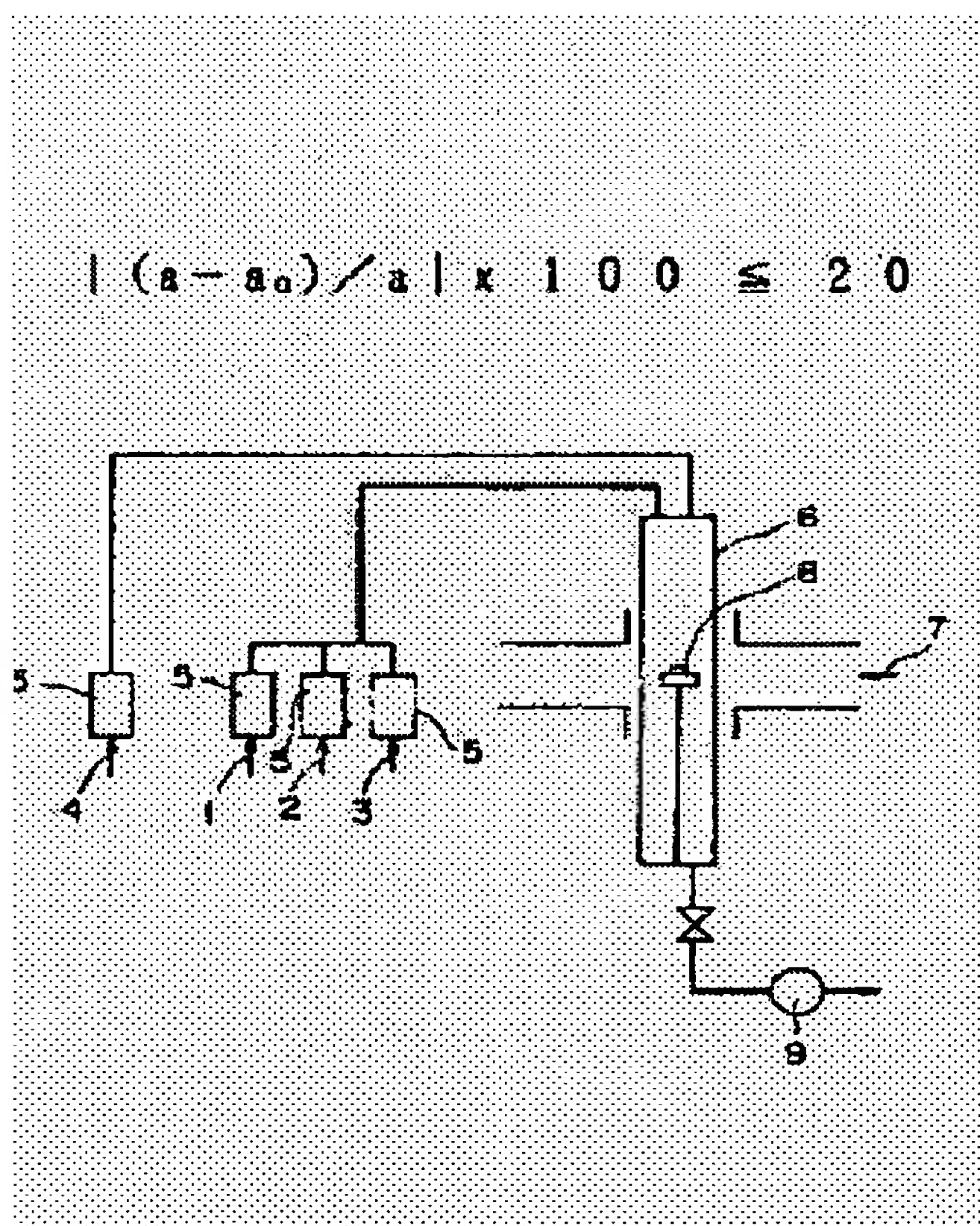
## Also published as:

 EP0386726 (A1)  
 EP0386726 (B1)

Report a data error here

### Abstract of JP2233591

**PURPOSE:** To improve surface characteristics, crystal properties, cost, etc., of single crystal diamond layer by controlling a ratio of molar number of carbon atom contained in a carbon-containing compound in a raw material to molar number of hydrogen gas and lattice constant of a single crystal substrate to specific values. **CONSTITUTION:** A raw material consisting of hydrogen gas 1, carbon-containing compound 2 (e.g. methane gas), diboran gas 3 and inert gas 4, etc., is prepared. Then the raw material is fed to a reactor 6 so that a ratio B/A of molar number B of carbon atom contained in a carbon-containing compound 2 to molar number A of hydrogen gas 1 is 2-10%. On the one hand, a single crystal substrate 8 having a lattice constant  $a$  (angstrom) satisfying the formula ( $A_0$  is 3.56 angstrom of lattice constant of diamond) is arranged in the reactor 6. Then a raw material gas is decomposed in the reactor 6 by micro wave 7 and a single crystal diamond layer is subjected to epitaxial growth on a single crystal substrate 8 in a vapor phase.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-233591

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 30 B 29/04識別記号 庁内整理番号  
8518-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 単結晶ダイヤモンド層の形成法

⑯ 特 願 平1-54477

⑰ 出 願 平1(1989)3月7日

⑱ 発 明 者 塩 見 弘 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 藤 森 直 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉑ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

単結晶ダイヤモンド層の形成法

## 2. 特許請求の範囲

1. 水素ガス及び炭素含有化合物から成る原料物質を反応器に供給して反応させ、単結晶ダイヤモンド層を気相中で単結晶基板上にエピタキシャル成長させることから成り、炭素含有化合物に含まれる炭素原子のモル数Bと水素ガスのモル数Aの比B/Aが2～10%であり、単結晶基板の格子定数a(A)が、式：

$$|(a-a_0)/a| \times 100 \leq 2.0$$

[式中、a<sub>0</sub>はダイヤモンドの格子定数(3.567 Å)である。]

を満たすことを特徴とする単結晶ダイヤモンド層の形成法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、良好な結晶性、平坦な表面、良好な電気的特性及び良好な光学的特性を有する単結晶

ダイヤモンド層を形成する方法に関する。

[従来の技術]

ダイヤモンドは、大きい禁制帯幅、大きい電子移動度、大きいホール移動度、大きい飽和電子移動度、高い熱伝導度、低い誘電率及び高い透明度を持つ。したがって、半導体の材料、例えば耐熱性及び耐放射線性を有する半導体素子、及び高速高出力半導体素子等の材料、並びに青色及び紫外光の発光素子として使用することが期待されている。

近年、メタン等の炭化水素ガスを原料として用い、高周波放電等の手段で原料ガスを分解励起し、気相中でダイヤモンドを合成する方法が開発されている[メイニア(R. Mania)等、クリスタル・リサーチ・アンド・テクノロジー(Crystal Research and Technology), 16, 785(1981)]。

例えば原料ガスとしてメタン及び水素を供給した場合、メタン濃度1%以下の条件でSi基板上などに、グラファイト成分が混在しない良質の多

結晶ダイヤモンド層が得られる。しかしこの条件で単結晶ダイヤモンド基板上に単結晶ダイヤモンド層をエピタキシャル成長する場合に、ダイヤモンド層が1 $\mu$ 以上の厚さになるとクラックや異常成長が発生する[科学技術庁無機材質研究所研究報告書、第39号、p39(1984)]。

[発明が解決しようとする課題]

本発明の目的は、平坦な表面、良好な結晶性、及び良好な電気的特性を有する単結晶ダイヤモンド層を形成することにある。

[課題を解決するための手段]

本発明の要旨は、水素ガス及び炭素含有化合物から成る原料物質を反応器に供給して反応させ、単結晶ダイヤモンド層を気相中で単結晶基板上にエピタキシャル成長させることから成り、炭素含有化合物に含まれる炭素原子のモル数Bと水素ガスのモル数Aの比B/Aが2~10%であり、単結晶基板の格子定数a( $\text{\AA}$ )が、式：

$$|(a-a_0)/a| \times 100 \leq 20$$

[式中、 $a_0$ はダイヤモンドの格子定数(3.56

7 $\text{\AA}$ )である。]  
ミン類；炭酸ガス、一酸化炭素などを挙げることができる。これらは、1種を単独で用いることもできるし、2種以上を併用することもできる。あるいは炭素含有化合物は、グラファイト、石炭、コークスなどの炭素原子のみから成る物質であってもよい。

炭素含有化合物としては、酸素、水、一酸化炭素、二酸化炭素、過酸化水素が容易に入手できるゆえ好ましい。

不活性ガスは、例えば、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、ラドンである。

ドーパントとしては、例えば、ホウ素、リチウム、窒素、リン、硫黄、塩素、ヒ素又はセレンなどを含む化合物あるいは単体を用いる。

炭素含有化合物の量は、従来の条件より過剰であり、炭素含有化合物中の炭素原子のモル数Bと水素ガスのモル数Aの比B/Aが2~10%、好ましくは5~7%である。

基板として単結晶を使用する。単結晶基板の格子定数a( $\text{\AA}$ )は、式：

7 $\text{\AA}$ )である。]

を満たすことを特徴とする単結晶ダイヤモンド層の形成法に存する。

本発明において、使用する原料物質は、水素ガス及び炭素含有化合物を含有して成り、ガス状で反応器に供給される。原料物質は不活性ガスを含有することが好ましく、ドーパントを含有してもよい。

炭素含有化合物としては、たとえばメタン、エタン、プロパン、ブタン等のパラフィン系炭素水素；エチレン、プロピレン、ブチレン等のオレフィン系炭化水素；アセチレン、アリレン等のアセチレン系炭化水素；ブタジエン等のジオレフィン系炭化水素；シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂環式炭化水素；シクロブタジエン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ナフタレン等の芳香族炭化水素；アセトン、ジエチルケトン、ベンゾフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール等のアルコール類；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどのア

$$|(a-a_0)/a| \times 100 \leq 20$$

[式中、 $a_0$ はダイヤモンドの格子定数(3.56

7 $\text{\AA}$ )である。]

を満たす。より好ましくは $|(a-a_0)/a| \times 100 \leq 10$ を満たす。単結晶基板としては、ダイヤモンド単結晶、Ni(a:3.524 $\text{\AA}$ )、Ni/Cu合金、Cu(a:3.6147 $\text{\AA}$ )、MgO(a:4.213 $\text{\AA}$ )、 $\beta$ -SiC(a:4.36 $\text{\AA}$ )、 $\alpha$ -SiC(a:3.0807 $\text{\AA}$ )、AlN(a:3.104 $\text{\AA}$ )、PbTiO<sub>3</sub>(a:3.90 $\text{\AA}$ )、Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>(a:3.994 $\text{\AA}$ )、GaN(a:3.180 $\text{\AA}$ )、ZnO(a:3.2407 $\text{\AA}$ )、ZnS(a:3.820 $\text{\AA}$ )、ZrO<sub>2</sub>(a:3.64 $\text{\AA}$ )、酸化物超電導体Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(a:3.85 $\text{\AA}$ )、Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>(a:3.89 $\text{\AA}$ )、C-BN(3.615 $\text{\AA}$ )などが挙げられる。

ダイヤモンドの合成において、例えば、ダイヤモンドと格子定数の差が大きいシリコンを基板に用いると多結晶のダイヤモンド層が得られる。多結晶層では結晶学的に不安定な粒界が多数存在するため、炭素成分が反応器内で過飽和である状態

では、グラファイトの析出が避けることができない。それゆえ、従来、炭素含有化合物の量を少なくし、多量の水素あるいは酸素含有化合物でエッチングを行いながら成長を行っていた。しかし、基板としてダイヤモンド単結晶あるいはダイヤモンドに格子定数が近い単結晶を用いた場合、ダイヤモンドの核成長が容易に行えるため、反応容器内に多量の炭素含有化合物を供給して炭素成分の過飽和度が高く熱力学的に平衡に近い状態で安定して高品質のダイヤモンド単結晶層をエピタキシャル成長できる。

ダイヤモンドの気相成長法にはマイクロ波プラズマCVD法、熱フィラメントCVD法、RFプラズマCVD法、DCプラズマCVD法、プラズマジェット法、化学輸送法等があるが、本発明の効果は、成長法の如何によらず、いずれの方法においても発揮される。1 KHz以上の交流電界を用いたプラズマCVD法、特にマイクロ波プラズマCVD法が、反応器等からの形成ダイヤモンド層への汚染が少ないので好ましい。反応器内の圧

力は、通常、 $10^{-4} \sim 10^{-2}$  Torrである。基板の温度は、基板の種類に応じて異なるが、 $700^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ に保つことが好ましい。

第1図は、本発明で使用する装置の好ましい態様を示す概略図である。水素ガス1、メタンガス(炭素含有化合物)2、ジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )ガス3が質量流量計5で計量されたのち混合され反応器6に供給される。不活性ガス4も、質量流量計5で計量されたのち、反応器6に供給される。反応器6に入った混合ガスは、マイクロ波7により分解される。メタンの分解より生成した炭素は数百度に加熱された単結晶基板8に到達し、単結晶基板上で単結晶ダイヤモンド層及びグラファイト層が形成する。グラファイトは、水素の分解で生成した水素原子と反応して除去される。反応器6は真空ポンプ9により減圧される。

[実施例]

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

実施例1～5、実施例7～9並びに比較例1及

び2

第1図に示される装置を使用し、単結晶基板としてダイヤモンド単結晶を使用し、 $\text{H}_2$  100 sccm及びメタンを反応器に供給し、反応圧力40 Torr、マイクロ波パワー300 W、基板温度830 $^{\circ}\text{C}$ で2時間反応し、厚さ1 $\mu$ mのダイヤモンド層を形成した。メタンの流量を変化させた。ダイヤモンド層の評価は電子線回折と走査電子顕微鏡とラマン分光分析で行った。結果を第1表に示す。

第1表	単結晶基板	格子定数 [Å]	使用ガス及び流量 [sccm]				B <sub>2</sub> A <sub>1</sub> [%]	電子線回折・走査電子顕微鏡・ラマン分光分析による評価	ダイヤモンド単結晶 一部粒成長	ダイヤモンド単結晶 表面は完全に平坦	ダイヤモンド単結晶 一部非晶質化	品質
			H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	不活性ガス	ガス						
			(A)	(B)	(C)	(D)						
			(a)	(b)	(c)	(d)						
比較例1			100	1	0	0	1	ダイヤモンド多結晶				
実施例1			100	2	0	0	2	ダイヤモンド単結晶				
"			100	4	0	0	4	ダイヤモンド単結晶				
"		3.567	100	5	0	0	5	ダイヤモンド単結晶				
"	ダイヤモンド(100)		100	6	0	0	6	ダイヤモンド単結晶				
"			100	6	0	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 20ppm	6	ダイヤモンド単結晶				
"			100	6	Ar 20	0	6	ダイヤモンド単結晶				
"			100	7	0	0	7	ダイヤモンド単結晶				
"			100	8	0	0	8	ダイヤモンド単結晶				
"			100	10	0	0	10	ダイヤモンド単結晶				
比較例2			100	12	0	0	12	非晶質				



炭素含有化合物に含まれる炭素原子のモル数Bと水素ガスのモル数Aの比 $B/A$ が2~10%である場合に、電子線回折でダイヤモンド単結晶が確認された。さらに $B/A$ が2~7%である場合にはダイヤモンド層のラマン分光分析では、無定形炭素の混在を示す $1500\text{ cm}^{-1}$ 付近のブロードなピークは全く観察されず、ダイヤモンド層は単結晶であった。 $B/A$ が5~7%である場合に、完全に平坦な表面を有する単結晶ダイヤモンド層が得られた。

一方、同じ成長条件で、基板としてSi(格子定数 $a=5.43\text{ \AA}$ )を用いた場合には、無定形炭素の混在が認められた。

層の表面モフォロジーは、ダイヤモンド基板の面方位に大きく依存し、(100)面、(111)面、(110)面の順に平坦であった。

実施例5に示すようにドーピングガスとして $B_2H_6$ を用い、ドーピングを行ったところ、ダイヤモンド層はP型半導体の性質を示し、そのホール移動度は $1000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{秒}$ であり、従来の

成長条件( $B/A < 2\%$ )では得られない高いホール移動度が得られた。

#### 実施例6

実施例1と同様の手順で、 $H_2$  100 sccm、 $CH_4$  6 sccm、 $Ar$  20 sccmを反応器に供給し、ガス圧力40 Torr、マイクロ波パワー300 W、基板温度850℃で2時間反応し、ダイヤモンド(100)基板上に成長を行って厚さ1 $\mu$ のダイヤモンド層を形成した。第1表に示すように、ダイヤモンド層は、表面が完全な平坦な単結晶であった。

不活性ガスを添加することにより、プラズマが安定して好ましいことがわかる。

#### 実施例10~17及び比較例3及び4

実施例1と同様の手順で、 $H_2$  100 sccm、 $CH_4$  6 sccmを反応器に供給し、ガス圧力40 Torr、マイクロ波パワー300 W、基板温度830℃で2時間反応し、基板の上に厚さ2 $\mu$ のダイヤモンド層を形成した。基板の種類を変えた。結果を第2表に示す。

単結晶基板の格子定数 $a(\text{\AA})$ が、式：

$$|(a-a_0)/a| \times 100 \leq 20$$

[式中、 $a_0$ はダイヤモンドの格子定数(3.567 $\text{\AA}$ )である。]

を満足する場合には、良好な単結晶ダイヤモンド層が得られることがわかる。

#### [発明の効果]

本発明によれば、平坦な表面及び良好な結晶性を有する単結晶ダイヤモンド層をエピタキシャル成長できる。従来は天然又は高圧法によってのみ得られていた高品質ダイヤモンド単結晶が気相合成で容易に得られるので、低コストで、ダイヤモンド単結晶の光学部品又はヒートシンクを製造できる。

さらにドーピングによりすぐれた電気的特性を有する単結晶ダイヤモンド層が得られるので、耐環境デバイス又は青色(紫外光)発光素子を作製できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明で使用する装置の好ましい態

第2表

	単結晶基板	格子定数 [ $\text{\AA}$ ]	使用ガス及び流量[sccm]			$B/A$ [%]	$\frac{a-a_0}{a}$ [%]	電子線回折・走査電子顕微鏡・ラマン分光分析による評価	
			$H_2$	$CH_4$	不活性ガス			無定形炭素	単結晶ダイヤモンド
比較例3	$\alpha$ -Fe	2.87	100	6	0	6	24		
実施例10	Ni	3.524	100	6	0	6	1.2		
"	ダイヤモンド	3.567	100	6	0	6	0		
"	12 Ni(47%) + Cu(53%) 合金	3.567	100	6	0	6	0		
"	13 Cu	3.6147	100	6	0	6	1.3		
"	14 MgO	4.213	100	6	0	6	15		
"	15 MgO	4.213	100	6	Ar30	6	15		
"	16 SiC	4.36	100	6	0	6	18		
"	17 C-BN	3.615	100	6	0	6	1.3		
比較例4	Si	5.43	100	6	0	6	34		

様を示す概略図である。

- |           |          |
|-----------|----------|
| 1…水素ガス、   | 2…メタンガス、 |
| 3…ジボランガス、 | 4…不活性ガス、 |
| 5…質量流量計、  | 6…反応器、   |
| 7…マイクロ波、  | 8…単結晶基板、 |
| 9…真空ポンプ。  |          |

特許出願人 住友電気工業株式会社  
代理人 弁理士 青山 藤 ほか1名

第1図

